Ueber

einige Chlorphosphine

aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Richard Katzenstein

aus Eschwege.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

als Zeichen herzlicher Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Wie sich aus den Nitroverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mehrere Reihen von Stickstoffverbindungen darstellen lassen, so dienen die aromatischen Chlorphosphine als das Ausgangsmaterial der aromatischen Phosphorverbindungen, welche in vielfachen Beziehungen den Stickstoffverbindungen gleichen, in anderen aber sich eigenthümlich verhalten, was auf die grosse Verwandtschaft des Phosphors zu den electronegativen Elementen O. S. Cl. . . . . zurückgeführt werden muss.

Zur Darstellung dieser aromatischen Chlorphosphine dienen folgende Methoden, die von A. Michaelis angegeben worden sind.

Die erste Darstellungsweise ist relativ sehr einfach, da sie neben dem gewünschten Product nur noch Salzsäure entstehen lässt.

Sie besteht im Durchleiten eines dampfförmigen Gemisches von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein heisses mit Bimmsteinstücken angefülltes Porzellanrohr, unter Anwendung eines von A. Michaelis angegebenen Apparates. Es entsteht so das Chlorphosphin des Benzols oder das Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ in sehr guter Ausbeute. Diese Methode erwies sich aber zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids nicht geeignet; denn beim Durchleiten von dampfförmigem Toluol und Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr unter Anwendung des Phosphenylapparates bildet sich im wesentlichen Stilben und Dibenzyl, während Tolylphosphorchlorür

nur in untergeordneter Menge entsteht und nicht von den genannten Kohlenwasserstoffen zu trennen ist.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Toluol geht demnach nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$3\begin{matrix}C_6H_5CH_3\\C_6H_5CH_3\end{matrix} + 2\,PCl_3 =$$
$$3\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\|\\C_6H_5CH_2\end{matrix} + 6\,HCl + 2\,P.$$

$$3\begin{matrix}C_6H_5CH_3\\C_6H_5CH_3\end{matrix} + 4\,PCl_3 =$$
$$3\begin{matrix}C_6H_5CH\\\|\\C_6H_5CH\end{matrix} + 12HCl + 4\,P.$$

$$C_6H_5CH_3 + PCl_3 =$$
$$C_6H_4CH_3PCl_2 + HCl.\,[1])$$

Die zweite Methode, die von allgemeinerer Anwendbarkeit ist, beruht auf der Wechselwirkung von Phosphortrichlorid und aromatischen Quecksilberverbindungen.

Man erhitzt die Quecksilberverbindung im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid 8–10 Stunden lang auf 180—200 ° und destillirt das überschüssige Phosphortrichlorid ab. Eine vollständige Umsetzung der Quecksilberverbindungen geht so meistens nicht vor sich, sondern es bildet sich gewöhnlich daneben ein substituirtes Quecksilberchlorid, z. B.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!Hg + PCl_3 =$$
$$PCl_2C_6H_5 + Hg\!<\!\begin{matrix}Cl\\C_6H_5.\end{matrix}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 1316.

Auf diese Weise erhielten A. Michaelis und seine Schüler aus Quecksilberdiphenyl und Phosphortrichlorid Phosphenylchlorid, aus o. u. p. Quecksilberditolyl und Phosphortrichlorid Tolylphosphorchlorid[1]).

Ausserdem wurden später auf die gleiche Weise von Kelbe[2]) Naphtylphosphorchlorid und von Rabinerson[3]) Anisylphosphorchlorid dargestellt.

Auch gelang es A. Michaelis und Schenk, aus Quecksilberdimethylanilin und Phosphortrichlorid Dimethylamidophosphenylchlorid darzustellen.[4])

Drittens entstehen die Chlorphosphine bei 20- bis 24stündigem Erhitzen von Benzol oder dessen Homologen mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chloraluminium in einem Kolben am Rückflusskühler, der zweckmässig zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist.

Es entsteht hier meist eine braungefärbte Flüssigkeit, die sich leicht von der dickflüssigen Aluminiumverbindung durch Schütteln mit Petroleumäther trennen lässt.

Bei den Homologen des Benzols entstehen hier meist die Paraverbindungen.

Die Bildung der Chloride geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Bis jetzt sind folgende Chlorphosphine nach dieser Reaction dargestellt worden:

p-Tolylphosphorchlorid[5])

$C_6H_4CH_3PCl_2$.

p-Xylylphosphorchlorid

und ein Gemisch zweier isomerer Xylylchlorphosphine[6]).

---

[1]) Annal. d. Chem. 212. 210.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 1051 u. 11. 1500.

[3]) Dissert. desselben 1891.

[4]) Annal. d. Chem. 260.

[5]) Annal. 212. 209.

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 1718 u. 21. 1494.

Später stellten A. Michaelis und Schenk noch dar:

p-Dimethylamidophosphenylchlorid
$Cl_2P \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$
aus Dimethylanilin;

Diäthylamidophosphenylchlorid
$Cl_2P \cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$
aus Diäthylanilin;

Methylbenzylamidophosphenylchlorid
$Cl_2P \cdot C_6H_4N(CH_3)C_7H_7$
aus Methylbenzylanilin;

Aethylbenzylamidophosphenylchlorid
$Cl_2P \cdot C_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$
aus Aethylbenzylanilin; sowie schliesslich

Methylphenylamidophosphenylchlorid
$Cl_2P \cdot C_6H_4N(CH_3)C_6H_5$
aus Methyldiphenylamin und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Diese letzte Methode zur Darstellung der Chlorphosphine, die von allgemeinster Anwendbarkeit ist, giebt bei grösster Einfachheit gewöhnlich sehr gute Ausbeute und ist aus diesem Grunde sehr zu empfehlen.

Die Chlorphosphine sind meist farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die analog dem Phosphortrichlorid zwei Atome Chlor addiren, mit Wasser sich leicht zersetzen und überhaupt sehr reactionsfähig sind.

Wie sich von den Nitroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Amine ableiten, so entstehen aus den Chlorphosphinen die Phosphine. Diese zerfallen analog den Aminen in primäre, secundäre, tertiäre und in die den Amoniumbasen entsprechenden quarternären Phosphoniumbasen, je nachdem sie sich vom Phosphorwasserstoff PH_3 oder vom Phosphoniumjodid PH_4J durch theilweise oder

vollständige Ersetzung der Wasserstoffatome durch organische Radicale ableiten lassen.

Diese Verbindungen können, wie aus untenstehender Uebersicht zu ersehen ist, analog den Aminen rein aromatische oder gemischte Basen sein.

Uebersicht der Phosphine und Phosphoniumbasen.

Phosphine			Phosphoniumbasen
primäre	secundäre	tertiäre	quarternäre
rein aromatische			
$C_6H_5PH_2$ Phenylphosphin	$(C_6H_5)_2PH$ Diphenylphosphin	$(C_6H_5)_3P$ Triphenylphosphin	nicht bekannt
gemischte			
—	nicht bekannt	$C_6H_5P(CH_3)_2$ Dimethylphenylphosphin	$C_6H_5P(CH_3)_3J$ Triphenylphosphoniumjodid
		$(C_6H_5)_2PCH_3$ Diphenylmethylphosphin	$(C_6H_5)_2P(CH_3)_2J$ Diphenyldimethylphosphoniumjodid
			$(C_6H_5)_3P \cdot CH_3J$ Triphenylmethylphosphoniumjodid

Primäre Phosphine, z. B. Phenylphosphin, entstehen nach A. Michaelis und Köhler bei der Destillation der phosphinigen Säure, also hier der phosphenylen Säure im Kohlensäurestrom.

Die Bildung derselben verläuft analog der Bildung des Phosphorwasserstoffes beim Erhitzen von phosphoriger Säure.

$$4\,PO_3H_3 = 3\,PO_4H_3 + PH_3$$

$$3\,C_6H_5PO_2H_2 =$$

$$2\,C_6H_5PO_3H_2 + C_6H_5PH_2$$ [1]).

Die secundären, z. B. Diphenylphosphin, entstehen neben Diphosphinsäure bei der Zerlegung des secundären Chlorphosphins. also hier des Diphenylphosphorchlorids mit verdünnter Natronlauge.

Aus $(C_6H_5)_2PCl$ bildet sich hierbei wahrscheinlich zuerst $(C_6H_5)_2POH$.

Dieser Körper zerfällt aber gleich nach der Formel:

$$2\,(C_6H_5)_2POH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2POOH.$$

Triphenylphosphin, der Repräsentant der rein aromatischen tertiären Phosphine, entsteht durch Behandeln von Phosphenylchlorid und Brombenzol in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium.

Die Reaction geht nach folgender Formel vor sich: [2])

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na =$$

$$(C_6H_5)_3P + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

Dieselbe Verbindung erhält man bequemer und in guter Ausbeute durch Eintragen von Natrium in ein mit dem drei- bis vierfachen Volumen Aether verdünntes Gemisch von einem Molekül Phosphortrichlorid und 3 Molekülen Brombenzol [3]).

Von den gemischten Phosphinen sind die secundären, wie z. B.

$$C_6H_5CH_3PH$$

nicht bekannt; dagegen erhält man die tertiären sehr leicht beim Behandeln der Chlorphosphine mit Zinkalkylen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. S. 807.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 802.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 1610.

So entsteht z. B. Diäthylphenylphosphin nach der Gleichung:

$C_6H_5PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$ [1])

und Diphenylmethylphosphin nach der Formel:

$[(C_6H_5)_2PCl]_2 + Zn(CH_3)_2 = [(C_6H_5)_2PCH_3]_2 + ZnCl_2$.

Da die Zinkalkyle sehr heftig auf die Chlorphosphine einwirken, so verdünnt man beide Verbindungen zweckmässig mit wasserfreiem Aether oder Benzol.

Die Phosphine sind meist äusserst widerlich riechende Flüssigkeiten, nur die tertiären rein aromatischen Phosphine sind fest und geruchlos.

Von den Aminen unterscheiden sie sich durch ihre grosse Neigung, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.

So entstehen aus den primären Phosphinen durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff die phosphinigen Säuren.

$$C_6H_5PH_2 + O_2 = C_6H_5PO_2H_2.$$

Aus den secundären entstehen die Diphosphinsäuren $(C_6H_5)_2POOH$.

Aus den tertiären entstehen durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff die indifferenten Oxyde von der Formel $(C_6H_5)_3PO$ [2]).

Die Phosphine müssen deshalb unter Ausschluss der Luft entweder in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff dargestellt und aufbewahrt werden.

Beim Erwärmen mit Schwefel addiren sie denselben sehr leicht. [3])

Quarternäre rein aromatische Phosphine von der Formel $(C_6H_5)_4PJ$ sind nicht bekannt.

Die gemischten Phosphoniumbasen entstehen sehr leicht aus den tertiären Phosphinen mittelst Jodmethyls, und zwar meist unter starker Erwärmung,

---

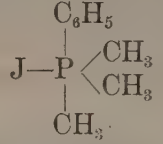
[1]) Annal. d. Chem. 181. 345.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 10. 809.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10. 810.

so dass man zweckmässig die aufeinander einwirkenden Verbindungen mit wasserfreiem Aether verdünnt und gut kühlt.

Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_6H_5P(CH_3)_2 + CH_3J =$



Die Phosphoniumjodide sind meist krystallinische Verbindungen, die, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, die starkbasischen Phosphoniumhydroxyde (von der Formel) $C_6H_5P(CH_3)_3OH$ liefern.

Eine Ausnahme hiervon macht das Triphenylphosphoniumjodid. Dasselbe zersetzt sich sogleich weiter, unter Abspaltung von Benzol nach der Formel: $2\,(C_6H_5)_3PCH_3J + Ag_2O + H_2O =$

$$2\,AgJ + 2\,(C_6H_5)_3PCH_3OH.$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} = (C_6H_5)_2CH_3PO + C_6H_6\ ^{1}).$$

Die Phosphoniumjodide gehen leicht durch Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber in die Chloride über, die mit Platinchlorid schwer lösliche, gut krystallisirende Platindoppelsalze von der Formel:

$$[C_6H_5P(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$$

bilden.

Aber auch den Azoverbindungen analog constituirte Phosphorverbindungen existiren.

Dem Azobenzol entspricht das Phosphobenzol

$$C_6H_5P = PC_6H_5.$$

Dasselbe erhält man beim sehr gelinden Erwärmen von Phenylchlorphosphin und Phenylphosphin im Wasserstoffstrom nach der Formel:

$$C_6H_5PH_2 + C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2P + 2\,HCl.\ ^{2})$$

---

[1]) Annal. d. Chem. 229. 316.

[2]) Ber. d. deutsch chem. Ges. 10. 812.

Das Phosphobenzol ist ein fester Körper, der sich an der Luft leicht zu Oxyphosphobenzol

$$\begin{matrix} C_6H_5P \\ C_6H_5P \end{matrix} > O$$

das dem Azoxybenzol entspricht, oxydirt.

Von den Chlorphosphinen leiten sich zwei Säuren ab, die phosphinige und die Phosphinsäure. Erstere ist einbasisch und entsteht sehr leicht aus den Chlorphosphinen durch Zersetzung mit Wasser nach der Formel

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5\underset{\underset{H}{|}}{P}OOH + 2\,HCl.$$

Dieselben sind meist leicht in heissem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten in schönen Krystallen ab.

Die Säure reducirt Silber- und Quecksilberlösungen, indem sie selbst zu der zweibasischen Phosphinsäure oxydirt wird.

Diese Phosphinsäure entsteht direct aus den Tetrachlorphosphinen $C_6H_5PCl_4$, indem sich diese mit Wasser nach folgender Gleichung unter starker Erwärmung zersetzen.

$$C_6H_5PCl_4 + 3\,H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 4\,HCl.$$

Ausser diesen beiden Säuren ist noch die Diphenylphosphinsäure bekannt, die, wie schon erwähnt, bei der Oxydation von Diphenylphosphin entsteht.

Am zweckmässigsten wird die Säure durch Zersetzung von Diphenylphosphinchlorid mit Wasser erhalten.

Durch Nitriren dieser Säuren entstehen leicht Nitroverbindungen, die durch Zinn- und Salzsäure zu Amidoverbindungen reducirt werden.

Auch in das Triphenylphosphinoxyd, das, wie erwähnt, bei Oxydation von Triphenylphosphin entsteht, lassen sich Nitro- und Amidogruppen einführen.

Bis jetzt sind folgende Nitro- und Amidoverbindungen der Säuren resp. Oxyde bekannt.

	Nitroverbindung	Amidoverbindung
$C_6H_5PO(OH_2)$	$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ PO(OH)_2 \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ PO(OH)_2 \end{cases}$
Phenylphosphinsäure.		
$(C_6H_5)_2POOH$	$(C_6H_4NO_2)_2POOH$	$(C_6H_4NH_2)_2POOH.$
Diphenylphosphinsäure.		
$(C_6H_5)_3PO$	$(C_6H_4NO_2)_3PO$	$(C_6H_4NH_2)_3PO$
Triphenylphosphinoxyd.		

Die Nitroverbindungen sind meist beständig, während die Amidoverbindungen leicht veränderlich sind.

In allen besprochenen Verbindungen tritt der Phosphor theils drei-, theils fünfwerthig auf, wie es sich aus nachfolgender Uebersicht ergiebt:

$C_6H_5PCl_2$	$C_6H_5PCl_4$
$C_6H_5PH_2$	$C_6H_5PCl_2Br_2$
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$	C_6H_5POHOH
$C_6H_5P=PC_6H_5$	$C_6H_5PO(OH)_2$
C_6H_5P	$C_6H_5P(C_2H_5)_3J$
$C_6H_5P>O$	

Aus dieser Litteraturübersicht der aromatischen Phosphorverbindungen ergiebt sich, dass die Chlorphosphine sehr reactionsfähige Körper sind. Es schien deshalb nicht uninteressant, die Chloraluminiummethode auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen, und zu versuchen, ob sich aus anderen Kohlenwasserstoffen oder Derivaten ebenfalls leicht Chlorphosphine erhalten lassen. Einer solchen Prüfung habe ich die genannte Methode in der nachfolgenden Untersuchung, die ich auf Veranlassung meines Lehrers, des Herrn Professor A. Michaelis, angestellt habe, unterzogen.

Naphtylphosphorverbindungen.

Naphtylphosphorverbindungen hat schon Kelbe[1]) dargestellt, indem er Quecksilberdinaphtyl

$$Hg<^{C_{10}H_7}_{C_{10}H_7}$$

mit Phosphortrichlorid im zugeschlossenen Rohr auf 180—200° erhitzte.

Es gelang ihm aber nicht, das Naphtylphosphorchlorür zu isoliren, doch wies er die Existenz desselben durch die durch Zersetzung mit Wasser entstandene naphtylphosphinige Säure nach.

Zur Darstellung dieser Verbindungen schlug ich folgenden Weg ein:

50 gr Naphtalin, 23 gr Aluminiumchlorid und 180 gr. Phosphortrichlorid wurden in einen Kolben von 2 Liter Inhalt gebracht und 24—30 Stunden am Rückflusskühler, der zweckmässig zur Abhaltung der Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wird, auf dem Sandbad mit nicht zu grosser Flamme erhitzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich keinerlei Reaction; mit dem Eintritt des Kochens jedoch begann eine sehr starke Salzsäureentwickelung, die mehrere Stunden lang anhielt.

Das vorher in der Flüssigkeit nur suspendirte Aluminiumchlorid löste sich allmählig auf und die ganze Masse wurde rothbraun.

Beim Erkalten trennt sich diese Masse in zwei Schichten, von denen die obere, durchsichtige, dünnflüssige fast alles Naphtylphosphorchlorür, die untere

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1051. 11, 1500.

dickflüssige neben dem Chloraluminium wahrscheinlich noch ein (secundäres?) Chlorphosphin enthält.

Die Zusammensetzung des letzteren konnte ich auch nicht aus der durch Zersetzung mit Wasser entstandenen phosphinigen Säure nachweisen, da es mir nicht gelang, dieselbe rein darzustellen.

Die obere, dünnflüssige Schicht wurde von der unteren abgehoben.

Ich behandelte eine Probe dieser Lösung mit Petroleumäther und versuchte das in der ätherischen Lösung enthaltene Chlorphosphin durch Fractionirung rein darzustellen.

Da mir dies wegen des hohen Siedepunktes des Phosphins nicht gelang, so zersetzte ich den Rest des noch Thonerde haltigen Phosphins nach dem Abdestilliren des überschüssigen Phosphortrichlorids mit Wasser, wobei unter starker Erwärmung reichliche Mengen Salzsäuregas entwichen.

Der grösste Theil des beigemengten Chloraluminiums ging dabei in Lösung, während sich ein fester Körper ausschied.

Nach dem Erkalten filtrirte ich ab und wusch den Rückstand mit wenig Wasser nach.

Den so gewonnenen Körper löste ich in Ammoniak, wobei alle noch darin vorhandene Thonerde zurückblieb. Durch Uebersättigen mit Salzsäure schied sich die naphtylphosphinige Säure schon fast weiss aus und wurde nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure in völlig reinem Zustande erhalten.

Die auf diesem Wege dargestellte naphtylphosphinige Säure zeigte mit der von Kelbe erhaltenen völlig übereinstimmende Eigenschaften.

Die Ausbeute betrug 24 gr; es mussten sich daher ungefähr 28 gr Naphtylphosphorchlorür gebildet

haben. Der Prozess der Chlorürbildung und die Zersetzung desselben durch Wasser lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_{10}H_8 + PCl_3 = C_{10}H_7PCl_2 + HCl.$$
$$C_{10}H_7PCl_2 + 2\,H_2O = C_{10}H_7POOH_2 + 2\,HCl.$$

Phosphorverbindungen des Diphenyls.

In einer der Darstellung der Naphtylphosphorverbindungen analogen Weise wurden 25 gr Diphenyl, 100 gr Phosphortrichlorid und 15 gr Aluminiumchlorid ca. 24 Stunden auf dem Sandbad erhitzt.

Auch hier trennte sich das Reactions-Product in zwei Schichten, doch behandelte ich beide gemeinsam, weil es sich später herausstellte, dass das Chlorphosphin in beiden Theilen in ungefähr gleichen Mengen vorhanden war.

Da wieder eine völlige Isolirung des Chlorphosphins auch aus der mit Petroleumäther geschüttelten Probe wegen seines hohen Siedepunktes unmöglich war, wurde abermals nach dem Abdestilliren des Phosphortrichlorids die ganze Masse mit Wasser zersetzt.

Unter starker Erwärmung und Salzsäure-Entwickelung schied sich ein poröser Körper aus, den ich in Ammoniak löste und mittelst Salzsäure wieder ausfällte.

Ich erhielt so einen rein weissen Körper, welcher sich als diphenylphosphinige Säure erwies und den ich aus sehr vielem heissen Wasser nochmals umkrystallisirte.

Die Säure ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer und in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 179°.

Die Analyse ergab:

I. 0,264 gr Substanz lieferten
0,6365 CO_2 und
0,1182 H_2O.

II. 0,3636 gr Substanz lieferten
0,1912 $Mg_2P_2O_7$.

Die Phosphorbestimmung führte ich hier und in allen späteren Fällen in der Weise aus, dass ich die abgewogene Substanz mit Soda und Salpeter innig mischte und dieses Gemisch vorsichtig in kleinen Antheilen in einem glühenden Platintiegel eintrug, worin es ohne jedes Herausspritzen verbrennt.

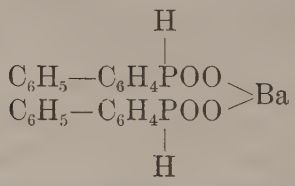
Berechnet:	Gefunden:
C 66,05 %	65,72 %
H 5,04 %	4,96 %
P 14,22 %	14,68 %.

Die Reactionen zur Bildung des Diphenylphosphorchlorürs und der diphenylphosphinigen Säure verliefen nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5-C_6H_5 + PCl_3 = C_6H_5-C_6H_4PCl_2 + HCl.$$

$$C_6H_4PCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5-C_6H_4POOH + 2\,HCl.$$

Diphenylphosphinigsaures Baryum.



Die ammoniakalische Lösung der diphenylphosphinigen Säure versetzte ich mit Chlorbaryum,

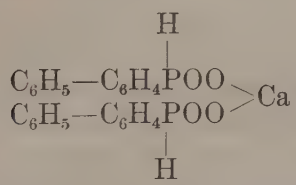
wobei sich ein weisser, in Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag von diphenylphosphinigsaurem Baryum abschied.

Die Analyse führte ich in der Weise aus, dass ich das sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Salz mit Salpeter und Soda im Platintiegel zersetzte und dann das Baryum nach Entfernung der Salpetersäure wie gewöhnlich als schwefelsaures Baryum bestimmte. Die Zerstörung der Säure mit Salpeter und Soda erwies sich deshalb als nothwendig, weil bei der gewöhnlichen Methode, dem Behandeln des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, neben schwefelsaurem Baryt auch die phosphinige Säure ausfällt.

0,243 gr Substanz ergaben:
0,101 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 23,99 %	24,25 %

Diphenylphosphinigsaures Calcium.



Das Calciumsalz der Säure stellte ich auf die gleiche Weise wie das vorhergehende dar.

Die Analyse ergab:

0,205 gr Substanz lieferten:
0,057 $CaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ca 8,43 %.	8,12 %.

p-Phenetylphosphorverbindungen.

p-Phenetylchlorphosphin.

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ PCl_2. \end{cases}$$

Die Verhältnisse der Reagentien, des Phenetols zum Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid nahm ich so wie zur Darstellung des Diphenylphosphorchlorürs, nämlich 25 gr Phenetol, 100 gr Phosphortrichlorid und 15 gr Aluminiumchlorid.

In diesem Falle genügt ein zwölfstündiges Kochen am Rückflusskühler, um die Reaction zu vollenden; wieder entweichen Ströme von Salzsäure.

Eine Schichtenbildung dagegen zeigte sich nicht, wohl aber, nachdem ich das Product mit einer grossen Menge Petroleumäther geschüttelt hatte.

Die obere dünnflüssige Schicht überliess ich, durch ein- bis zweistündiges Stehenlassen im Scheidetrichter, der völligen Klärung, entfernte das ausgeschiedene Oel und destillirte den Petroleumäther und das überschüssige Phosphortrichlorid ab.

Die zurückbleibende Flüssigkeit fractionirte ich dann aus einem kleinen Kölbchen und erhielt zwischen 230 — 280 ° eine klare Flüssigkeit, die sich als p-Phenetylphosphorchlorür erwies.

Bei der Fractionirung ist es nicht zu verhindern, dass sich der letzte Rest des Phosphorchlorürs zersetzt.

Da eine kleine Menge eines isomeren Phenetylphosphorchlorürs beigemischt war, konnte ich keinen völlig constanten Siedepunkt erhalten, doch siedet der grösste Theil des Phosphin bei 270 °.

Chlorbestimmung.

Die Chlorbestimmung führte ich in der Weise aus, dass ich eine gewogene Menge des Chlorürs in ein Stöpselgläschen brachte und in einer gutschliessenden, circa 200 gr fassenden Stöpselflasche vermittelst etwa 20 gr verdünnter chlorfreier Natronlauge zersetzte.

Als die auftretenden Nebel verschwunden waren, versetzte ich die Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure und bestimmte das Chlor in dem gebildeten Chlornatrium wie gewöhnlich als Chlorsilber.

0,2425 gr ergaben:
0,308 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 31,8 %.	31,4 %.

Eine vollständige Analyse führte ich mit der durch die Einwirkung von Wasser auf das Phosphorchlorür erhaltenen phenetylphosphinigen Säure aus.

Die dort und in der vorstehenden Chlorbestimmung erhaltenen Zahlen und der später folgende Constitutionsbeweis der phenetylphosphinigen Säure zeigten, dass die oben beschriebene Verbindung p-Phenetyl-Chlorphosphin ist.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenetol ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

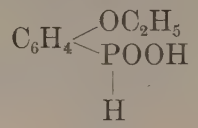
$$C_6H_5OC2H_5 + PCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}OC2H_5\\PCl_2\end{matrix} + HCl.$$

Das p-Phenetylchlorphosphin ist eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit von characteristischem

unangenehmen Geruch. Sie siedet, wie angegeben, bei 270 ° und wird von Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

---

p-Phenetylphosphinige Säure.



Die p-Phenetylphosphinige Säure wird leicht durch Zersetzung des p-Phenetylchlorphosphins mit Wasser erhalten.

Man lässt am besten zu einem grossen Ueberschuss von Wasser das Chlorphosphin langsam zutropfen, wodurch es unter starker Erwärmung und heftigem Zischen zersetzt wird.

Das gebildete Reactionsproduct scheidet sich anfangs als Oel ab, das durch Erhitzen in Lösung geht.

Aus derselben krystallisirt beim Erkalten die phenethylphosphinige Säure in weissen Blättchen.

Dieselbe ist in heissem Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol; in Aether dagegen unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 115 °.

Eine vollständige Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0,145 gr Substanz ergaben:
0,2732 CO_2 und
0,0813 H_2O.

II. 0,2588 gr Substanz lieferten:
0,1515 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:
C	51,6 %	51,3 %
H	5,9 %	6,2 %
P	16,6 %	16,35 %.

Darstellung der phenetylphosphinigen Säure aus Quecksilberdiphenetyl.

Um die Constitution der phenetylphosphinigen Säure und damit auch die des Phenetylphosphorchlorürs, sowie der später dargestellten Derivate desselben nachzuweisen, benutzte ich die in der Einleitung erwähnte Synthese zur Darstellung von Chlorphosphin aus den entsprechenden Quecksilberverbindungen.

5 gr p-Quecksilberdiphenetyl, das A. W. Geissler (vergl. Dissertation desselben Rostock 1892) aus p-Bromphenetol und Natriumamalgam dargestellt hatte, wurden mit einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid im zugeschmolzenen Rohr 8—10 Stunden auf 180—200 ° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte das Rohr keinen Druck.

Den Rohrinhalt zog ich mit Phosphortrichlorid aus und filtrirte möglichst schnell.

Nachdem das überschüssige Phosphortrichlorid abdestillirt war, zersetzte ich den Rückstand mit Wasser und brachte durch Kochen den grössten Theil in Lösung.

Aus dieser krystallisirten beim Erkalten Blättchen von phenetylphosphiniger Säure aus, welche sich in jeder Beziehung als mit dem nach der ersten Methode erhaltenen identisch erwiesen.

Hiermit hatte ich nun den Beweis geliefert, dass das durch Phenetol und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstandene Phenetylphosphorchlorür (abgesehen von einer kleinen Menge einer isomeren Verbindung) die Paraverbindung ist. Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Quecksilberdiphenetyl verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\Hg\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,PCl_3 =$$

$$2\,C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\PCl_2\end{cases} + HgCl_2.$$

Phenetylphosphortetrachlorid.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\P\equiv Cl_4\end{cases}$$

Phenetylchlorphosphin absorbirt analog dem Phosphortrichlorid zwei Atome Chlor.

Ich leitete deshalb in einem kleinen Kolben, der mit circa 3—4 gr Phenetylphosphorchlorür beschickt war, einen langsamen Chlorstrom.

Die Aufnahme desselben geht unter starker Wärmeentwickelung vor sich, weshalb eine gute Kühlung nöthig ist, da selbst dann noch eine theilweise Zersetzung der Verbindung nicht zu verhindern ist.

Aus diesem Grunde konnte ich diese Verbindung auch nicht analysiren, sondern nur die Existenz desselben durch die bei der Zersetzung mit Wasser entstandene Phenetylphosphinsäure nachweisen.

Das Phenetyltetrachlorphosphin bildet eine syrupartige schwach gelb gefärbte Masse, die an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht.

Phenetylphosphinsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ PO(OH)_2. \end{cases}$$

Das Phenetyltetrachlorphosphin wurde mit einem Ueberschuss von Wasser übergossen, wobei sich unter starker Wärmeentwickelung und Zischen ein Oel abschied, welches beim Kochen grösstentheils in Lösung ging.

Die klare Flüssigkeit wurde von dem braunen Oel, das sich als ein Zersetzungsproduct erwies, abgegossen.

Aus der eingedampften Lösung krystallisirten beim Erkalten schöne weisse Nadeln, die bei 165° schmolzen und im Wasser und Alkohol leicht löslich waren.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,1531 gr Substanz lieferten
0,2652 CO_2 und
0,0768 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
C	47,3 %	47,2 %
H	5,9 %	5,6 %.

Die Reaction verlief also nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ PCl_4 \end{cases} + 3\,H_2O = C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ PO(OH)^2 \end{cases} + 4\,HCl.$$

Phenetylphosphinsaures Silber.

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ PO(OAg)_2 \end{cases}$$

Zur näheren Characterisirung der Säure stellte ich das Silbersalz dar.

Die wässerige Lösung der Säure wurde zu diesem Zweck mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

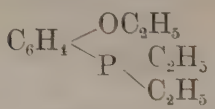
Es fällt sogleich ein weisser krystallinischer Körper aus, der in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist.

Die Analyse ergab:

0,1940 gr Substanz lieferten
0,1328 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 51,9 %	51,59 %.

Phenetyldiätylphosphin.



In ein kleines Kölbchen, aus dem ich die Luft durch Kohlensäure verdrängt hatte, brachte ich 10 gr Zinkäthyl, das im Ueberschuss vorhanden sein muss und verdünnte dasselbe mit der dreifachen Menge wasserfreien Aethers.

Hierzu brachte ich 8 gr Phenetylchlorphosphin, ebenfalls mit etwas Aether verdünnt, in kleinen Portionen hinzu.

Während der ganzen Operation muss man sorgfältig durch fortwährendes Einleiten von Kohlensäure die Luft entfernt halten. Die Masse erwärmt sich stark und wird deshalb zweckmässig etwas gekühlt.

Nachdem ich nun den Aether im Kohlensäurestrom abdestillirt hatte, zersetzte ich das überschüssige Zinkätyl mit Wasser.

Die entstandene Zinkdoppelverbindung wird mit Natronlauge zersetzt.

Am zweckmässigsten führt man diese Zersetzung in einer Wasserstoffatmosphäre aus, um die Oxydation des Phosphins möglichst zu vermeiden. Die ganze Masse schüttelte ich öfters mit Aether. Es trat Schichtenbildung ein. Die obere ätherische Lösung, die das Phosphin enthält, wurde von der alkalischen getrennt. Der Aether wurde mit Aetzkali getrocknet, abdestillirt und das zurückbleibende Phosphin durch zweimalige Destillation im Kohlensäurestrom gereinigt.

Der Siedepunkt liegt bei 275°.

Die Analyse ergab:

0,525 angewandte Substanz lieferten
1,312 CO_2 und 0,4353 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 68,5 %	68,07 %
H 9,04 %	9,2 %.

Die Reaction ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\PCl_2\end{matrix} + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\P(C_2H_5)_2\end{matrix} + ZnCl_2.$$

Das p-Phenetyldiätylphosphin ist eine farblose Flüssigkeit, die den durchdringenden Geruch der Phosphine besitzt. An der Luft oxydirt es sich leicht.

p-Phenetyldiäthylmethylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4OC_2H_5$$

$$J-P-C_2H_5$$

$$CH_3\ C_2H_5.$$

Phenetyldiätylphosphin wird mit wasserfreiem Aether verdünnt und dann mit Methyljodid unter

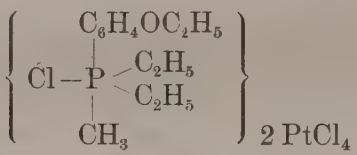
Abkühlen langsam versetzt. Es scheidet sich ein syrupartiger, in Aether unlöslicher Körper aus, der von dem überschüssigen Methyljodid durch öfteres Schütteln mit Aether befreit wird. Das so entstandene Phenetyldiäthylmethylphosphoniumjodid löst sich leicht in Wasser und giebt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad einen syrupartigen Rückstand, der nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 60 °.

Die Jodbestimmung ergab:

0,8109 gr Substanz lieferten
0,547 gr Jodsilber.

Berechnet:	Gefunden:
J 36,09 %	36,4 %.

Platindoppelsalz
des Phenetyldiäthylmethylphosphoniumchlorids.



3 gr einer wässerigen Lösung von Phenetyldiäthylmethylphosphoniumjodid kochte ich mit frischgefälltem Chlorsilber, bis eine Probe der abfiltrirten Lösung, mit Chlorwasser behandelt, kein Jod mehr abschied, mithin also das Jodid vollständig in das Chlorid übergeführt war. Die heisse wässerige Lösung des Phenetyldiäthylmethylphosphoniumchlorids versetzte ich mit Platinchlorid, worauf sich beim Erkalten lange bei 208 ° schmelzende Nadeln ausschieden, die sich als das Platindoppelsalz des Phenetyldiäthylmethylphosphoniumchlorids erwiesen.

Die Platinbestimmung ergab:

0,1912 angewandte Substanz ergaben 0,004 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 22,79 %	23,01 %.

Anisylphosphorverbindung.

p-Anisylchlorphosphin.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ PCl_2 \end{cases}$$

p-Anisylchlorphosphin ist schon von Rabinerson[1]) durch Erhitzen von Quecksilberdianisyl und Phosphortrichlorid auf 180–200° im geschlossenen Rohr erhalten worden.

Rabinerson erhielt aber nur sehr geringe Ausbeute, so dass es ihm nur möglich war, die Existenz desselben aus der durch Zersetzung mit Wasser entstandenen anisylphosphinigen Säure nachzuweisen.

Zur Darstellung dieser Verbindung wandte ich dieselbe Methode und dieselben Gewichtsverhältnisse an, wie bei der Darstellung von Phenetylphosphorchlorür, und es erfolgte die Einwirkung der Reagentien mit denselben Erscheinungen, wie ich sie bei jener analogen Verbindung beschrieben habe.

Bei der Destillation ging zwischen 220—270° das Anisylphosphorchlorür über. Auch bei der nochmaligen Destillation konnte ich keinen ganz constanten Siedepunkt erhalten, da auch bei dieser Verbindung sich eine kleine Menge eines isomeren Phosphins

[1]) Dissertat. Rostock 1891.

gebildet hatte, welches das Sieden bei einem constanten Punkte verhinderte. Die Hauptmenge des Phosphins siedete bei 260 °.

Die Chlorbestimmung ergab:

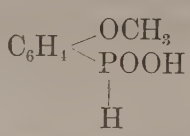
0,3859 Substanz lieferten
0,5337 AgCl.

Berechnet:	Gefunden;
Cl 33,97 %	34,1 %.

Das Anisylchlorphosphin ist eine klare stark riechende Flüssigkeit, die, wie die analogen Chlorphosphine, zwei Atome Chlor addirt und mit Wasser sich sehr leicht zersetzt.

---

p-Anisyl-phosphinige Säure.



Das reine Anisylchlorphosphin trug ich in einem Ueberschuss von Wasser ein, wobei unter starker Erwärmung Zersetzung eintrat. Das sich anfangs abscheidende Oel löste sich leicht beim Kochen auf und beim Erkalten crystallisirte die anisylphosphinige Säure in langen Nadeln aus, welche die von Rabinerson beschriebenen Eigenschaften zeigten.

Nur den Schmelzpunkt dieser Säure, der nach Angabe von Rabinerson zwischen 79—89 ° variirte, fand ich etwas höher, nämlich bei 108—112 °. Auch die nach der Methode von Rabinerson von mir dargestellte Säure zeigte diesen Schmelzpunkt.

Es war also auch hier die Paraverbindung entstanden.

Anisylphosphortetrachlorid.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P{\equiv}Cl_4. \end{cases}$$

Anisylphosphortetachlorid stellte ich unter denselben Bedingungen aus Anisylchlorphosphin dar, wie die analoge Phenetylverbindung.

Auch hier geht eine theilweise Zersetzung vor sich und war deshalb auch keine Analyse möglich.

Das Anisylphosphortetrachlorid ist ein hellgelb gefärbter syrupartiger Körper, der sich mit Wasser leicht zersetzt.

Anisylphosphinsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ PO(OH)_2 \end{cases}$$

Das Anisylphosphortetrachlorid zersetzte ich mit einem Ueberschuss von Wasser. Unter heftigem Zischen schied sich ein Oel aus, das aber zum grössten Theil beim Kochen in Lösung ging.

Aus der etwas eingedampften Lösung krystallisirten schöne Nadeln, die sich als Anisylphosphinsäure erwiesen.

Die Säure schmilzt bei 165 °.

Die Analyse ergab:

0,234 gr Substanz lieferten
0,379 CO_2 und
0,104 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 44,6 %	44,19 %
H 4,78 %	4,94 %.

Anisylphosphinsaures Silber.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ PO(OAg)_2. \end{cases}$$

Anisylphosphinsaures Silber stellte ich wie die entsprechende Phenetylverbindung dar.

Das anisylphosphinsaure Silber bildet schöne weisse Krystalle, die in Ammoniak und Salpetersäure löslich sind.

Die Silberbestimmung ergab:

0,462 gr Substanz lieferten
0,324 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 53,3 %	52,7 %.

Zum Schluss will ich auch einen Versuch mit negativem Resultate nicht unerwähnt lassen.

Als ich zur Darstellung von Benzylphosphorchlorid $C_6H_5CH_2PCl_2$ Benzylchlorid und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chloraluminium auf einander einwirken liess, erhielt ich einen festen gelben Körper, aus dem ich nichts isoliren konnte.

Dies rührt wohl daher, dass Benzylchlorid und Chloraluminium allein schon in Reaction treten können und sich unter heftiger Reaction harzartig feste Körper bilden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.